Università degli Studi di Padova

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"
Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Elettroni di Bloch: un esempio di quantizzazione non regolare

Candidato:
Matteo Turco

Relatore:
Prof. Marchetti Pieralberto

Anno Accademico 2016–2017

Indice

1 Il teorema di Bloch **4**

2 Formulazione algebrica della meccanica quantistica **6**

2.1 C^*-Algebre e rappresentazioni 6

2.2 Quantizzazioni regolari e non regolari 8

3 Elettroni di Bloch **10**

3.1 Lo stato invariante per traslazioni 10

3.2 La rappresentazione definita da una particella in un potenziale periodico 12

Introduzione

Il teorema di Bloch, con le conseguenze che comporta, è uno degli argomenti centrali nello studio delle proprietà dei solidi da un punto di vista microscopico. Grazie ad esso si possono spiegare caratteristiche molto importanti dei cristalli, come la struttura a bande dello spettro energetico degli elettroni di valenza, i cosiddetti elettroni di Bloch.

Nella trattazione usuale del problema si ricorre alla formulazione assiomatica di Dirac-Von Neumann della meccanica quantistica, e risulta conveniente usare l'approssimazione di cristallo indefinitamente esteso. Tuttavia questa procedura porta a delle inconsistenze di natura matematica, che generalmente vengono superate in modo matematicamente non rigoroso. Lo scopo di questo lavoro è di mostrare come si può affrontare il problema in modo matematicamente consistente e con gli stessi risultati della trattazione usuale, che comunque è supportata dalle evidenze sperimentali.

Vedremo che per ottenere tutto ciò sarà necessario adottare una diversa formulazione della meccanica quantistica, più generale di quella di Dirac-Von Neumann, la cosiddetta formulazione algebrica. Per evitare di appesantire inutilmente la trattazione considereremo solo il caso unidimensionale, essendo il caso tridimensionale del tutto analogo. Si pone inoltre la costante di Planck ridotta uguale a 1.

Capitolo 1

Il teorema di Bloch

Cominciamo riportando la versione usuale del teorema di Bloch, argomento che si trova in tutti i testi base di fisica dello stato solido. Nella formulazione assiomatica della meccanica quantistica si usa come spazio di Hilbert lo spazio $L^2(\mathbb{R})$, con operatori posizione e impulso definiti da

$$q\psi(x) = x\psi(x) \quad p\psi(x) = -i\frac{d}{dx}\psi(x)$$

Per una trattazione sufficientemente semplice del problema si considerano gli elettroni di valenza di un solido come particelle quantistiche nel potenziale generato dal reticolo cristallino. Considerando per semplicità il caso unidimensionale, nel limite termodinamico questo corrisponde in pratica a considerare un potenziale periodico $W(x+a) = W(x)$, dove a è il passo del reticolo. Di conseguenza anche l'Hamiltoniano $H = p^2/2m + W(x)$ ha la stessa periodicità. Si introducono poi gli operatori di traslazione lungo i vettori del reticolo, $T_n\psi(x) = \psi(x+na)$, dove $\psi(x)$ è una generica funzione d'onda, $n \in \mathbb{Z}$. Il prodotto di due di questi operatori è ancora un operatore di traslazione lungo un vettore del reticolo

$$T_n T_m \psi(x) = \psi(x + a(n+m)) = T_{n+m}\psi(x) \tag{1.1}$$

Si verifica facilmente che questi commutano tra loro e anche con l'Hamiltoniano H, quindi si può trovare una base comune di autofunzioni risolvendo l'equazione simultanea agli autovalori

$$\begin{cases} H\psi_E(x) = E\psi_E(x) \\ T_n\psi_E(x) = \gamma_n\psi_E(x) \end{cases}$$

Questo sistema ci dice che le autofunzioni $\psi_E(x)$ soddisfano $\psi_E(x+na) = \gamma_n\psi_E(x)$ e siccome i T_n sono operatori unitari gli autovalori γ_n sono della forma $e^{i\beta_n}$. Per l'equazione (1.1) si ha poi $\gamma_{n+m} = \gamma_n\gamma_m$, che a sua volta implica $\beta_{n+m} = \beta_n + \beta_m$, cioè β_n è lineare in n. Scrivendo allora $\beta_n = kan$ otteniamo

$$T_n\psi_{E,k}(x) = \psi_{E,k}(x+na) = e^{ikan}\psi_{E,k}(x) \tag{1.2}$$

dove si è esplicitata la dipendenza delle autofunzioni da k, che varia in $[0,\ 2\pi/a[$.

Un tipo di funzioni che soddisfano la (1.2) è dato da

$$\psi_{E,k}(x) = e^{ikx} u_{E,k}(x) \quad \text{con} \quad u_{E,k}(x+na) = u_{E,k}(x) \tag{1.3}$$

Questo è il risultato fondamentale del teorema di Bloch e qui emerge il problema di inconsistenza matematica: le autofunzioni date dall'equazione (1.3) non appartengono allo spazio di Hilbert $L^2(\mathbb{R})$. Nel formalismo di Dirac, poichè i corrispondenti autovalori (generalizzati) dell'energia appartengono allo spettro continuo, per una loro trattazione matematicamente consistente occorrerebbe l'introduzione di spazi di Hilbert allargati (rigged Hilbert Spaces) che includono le distribuzioni temperate. Questi "allargamenti" però non sono universali, dipendono infatti (sia pure con un certo grado di universalità) dall'operatore di cui si analizza lo spettro. In questa tesi viene presentata una trattazione alternativa, che ha il pregio di essere "universale" per i sistemi con potenziali periodici.

Capitolo 2

Formulazione algebrica della meccanica quantistica

2.1 C^*-Algebre e rappresentazioni

Una formulazione della meccanica quantistica alternativa e più generale di quella assiomatica di Dirac-Von Neumann è la formulazione algebrica. Essa si basa sui seguenti postulati:

- un sistema fisico è definito dal suo insieme di osservabili $\mathcal{O}$, che ha una struttura di C^*-algebra;
- gli stati sono i funzionali lineari positivi normalizzati su $\mathcal{O}$ e gli stati puri sono descritti da stati che non sono scrivibili come combinazione lineare convessa di altri stati, cioè, se ω è uno stato puro, non esistono due stati ω_1 e ω_2 tali che $\omega = \lambda\omega_1 + (1-\lambda)\omega_2$ con $0 < \lambda < 1$.

La definizione di C^*-algebra ricalca le proprietà principali dell'insieme degli operatori lineari limitati su uno spazio di Hilbert, cioè una C^*-algebra $\mathcal{A}$ è:

i) un'algebra lineare associativa sul campo dei numeri complessi $\mathbb{C}$;

ii) uno spazio con norma rispetto alla quale il prodotto è continuo (cioè vale la relazione $\|AB\| \leq \|A\|\|B\| \, \forall A, B \in \mathcal{A}$) e con la quale $\mathcal{A}$ risulta uno spazio di Banach;

iii) una *-algebra, cioè è definita un'operazione di involuzione $^* : \mathcal{A} \to \mathcal{A}$ con le seguenti proprietà:

$$(A+B)^* = A^* + B^*, \quad (\lambda A)^* = \bar{\lambda} A^*, \quad (AB)^* = B^* A^*, \quad (A^*)^* = A$$

ove $\lambda \in \mathbb{C}$ e la barra denota la coniugazione complessa;

iv) vale infine la cosiddetta condizione C^*:

$$\|A^* A\| = \|A\|^2$$

Il risultato che permette di passare dallo spazio astratto delle osservabili a uno spazio più operativo è la costruzione GNS. Prima di enunciare questo teorema bisogna dare alcune definizioni:

Definizione 1. Uno *-omomorfismo tra due *-algebre è una mappa $\pi : \mathcal{A} \to \mathcal{B}$ che conserva tutte le operazioni algebriche, cioè è lineare, moltiplicativa e rispetta l'involuzione.

Definizione 2. Una rappresentazione π di una C^*-algebra $\mathcal{A}$ in uno spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ è uno *-omomorfismo di $\mathcal{A}$ nell'insieme $\mathcal{B}(\mathcal{H})$ degli operatori lineari limitati su $\mathcal{H}$.

Una rappresentazione è fedele se è iniettiva.

Una rappresentazione è irriducibile se $\{0\}$ e $\mathcal{H}$ sono gli unici sottospazi chiusi invarianti sotto $\pi(\mathcal{A})$.

Definizione 3. Un vettore Ψ è ciclico in $\mathcal{H}$ per una rappresentazione π se l'insieme $\pi(\mathcal{A})\Psi$ è denso in $\mathcal{H}$.

Da notare che in una rappresentazione irriducibile ogni vettore dello spazio di Hilbert è ciclico. La terna composta da una rappresentazione π, lo spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ di tale rappresentazione e un vettore ciclico Ψ è denotata brevemente con $(\mathcal{H}, \pi, \Psi)$.

Con queste definizioni l'enunciato del teorema GNS è il seguente:

Teorema 1 (GNS)**.** *Data una C^*-algebra $\mathcal{A}$ e uno stato ω su di essa, esistono uno spazio di Hilbert $\mathcal{H}_\omega$ e una rappresentazione $\pi_\omega : \mathcal{A} \to \mathcal{B}(\mathcal{H}_\omega)$, tali che, $\forall A \in \mathcal{A}$:*

i) *$\mathcal{H}_\omega$ contiene un vettore ciclico Ψ_ω;*

ii) *$\omega(A) = (\Psi_\omega, \pi_\omega(A)\Psi_\omega)$;*

iii) *ogni altra rappresentazione π in uno spazio di Hilbert $\mathcal{H}_\pi$ con un vettore ciclico Ψ tale che*
$$\omega(A) = (\Psi, \pi(A)\Psi)$$
è unitariamente equivalente a π_ω, cioè esiste un'isometria $U : \mathcal{H}_\pi \to \mathcal{H}_\omega$ tale che
$$U\pi(A)U^{-1} = \pi_\omega(A), \qquad U\Psi = \Psi_\omega$$

Si può dimostrare anche il seguente importante risultato:

Teorema 2. *La rappresentazione GNS definita da uno stato ω è irriducibile se e solo se ω è uno stato puro.*

L'algebra delle osservabili del sistema composto da una particella quantistica deve rendere conto del principio di indeterminazione di Heisenberg. Il modo più diretto sarebbe quello di prendere l'algebra generata dalle variabili canoniche q e p, che soddisfano le relazioni di commutazione di Heisenberg

$$[q, p] = i \qquad [q, q] = 0 \qquad [p, p] = 0 \tag{2.1}$$

Quest'algebra però, che è l'algebra di Lie di Heisenberg, non è una C^*-algebra perché, a causa delle relazioni di commutazione, non si può assegnare una norma finita alle variabili q e p. Si può comunque rappresentare l'algebra di Heisenberg in uno spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ tramite un omomorfismo in un insieme di operatori lineari su $\mathcal{H}$ che hanno un dominio comune D denso e invariante. Se ogni elemento dell'algebra è rappresentato da un operatore essenzialmente autoaggiunto su D, allora si ottiene una quantizzazione di Heisenberg.

Una strada alternativa è la cosiddetta quantizzazione di Weyl. Invece di prendere come generatori dell'algebra q e p, si prendono i loro esponenziali $U(\alpha) = e^{i\alpha q}$ e $V(\beta) = e^{i\beta p}$, con $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$. Più precisamente si prende la C^*-algebra, detta algebra di Weyl e denotata $\mathcal{A}_W$, generata dai gruppi unitari a un parametro $U(\alpha)$ e $V(\beta)$ che soddisfano le seguenti relazioni:

$$U(\alpha)V(\beta) = V(\beta)U(\alpha)e^{-i\alpha\beta} \quad U(\alpha)U(\beta) = U(\alpha+\beta) \quad V(\alpha)V(\beta) = V(\alpha+\beta)$$

Queste relazioni discendono dalle relazioni (2.1) grazie alla formula di Baker-Hausdorff

$$e^A e^B = e^{A+B+\frac{1}{2}[A,B]}$$

L'operazione di involuzione è definita da $U(\alpha)^* = U(-\alpha)$ e $V(\beta)^* = V(-\beta)$ e c'è un'unica norma soddisfacente la condizione C^* tale che $\|U(\alpha)\| = \|V(\beta)\| = 1$. Una rappresentazione dell'algebra di Weyl è una quantizzazione di Weyl.

2.2 Quantizzazioni regolari e non regolari

Le seguenti definizioni sono rilevanti.

Definizione 4. Dato uno spazio di Hilbert $\mathcal{H}$, un gruppo unitario a un parametro fortemente continuo è una funzione

$$\mathbb{R} \ni t \mapsto U(t) \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$$

tale che, per ogni $t \in \mathbb{R}$, $U(t)$ è unitario; per ogni s, $t \in \mathbb{R}$, $U(t)U(s) = U(t+s)$ e per ogni $\psi \in \mathcal{H}$ e $t_0 \in \mathbb{R}$ si ha

$$\lim_{t \to t_0} U(t)\psi = U(t_0)\psi$$

Il gruppo è debolmente continuo se per ogni $\psi, \phi \in \mathcal{H}$ e $t_0 \in \mathbb{R}$ si ha

$$\lim_{t \to t_0} (\psi, U(t)\phi) = (\psi, U(t_0)\phi)$$

Definizione 5. Una rappresentazione dell'algebra di Weyl $\mathcal{A}_W$ è detta regolare se i rappresentativi dei gruppi a un parametro $U(\alpha)$ e $V(\beta)$ sono fortemente continui. Una quantizzazione (di Weyl) è detta regolare se tale è la rappresentazione dell'algebra.

Nel caso di gruppi unitari la continuità forte e quella debole sono equivalenti. L'importanza di queste definizioni è chiarita dal

Teorema 3 (di unicità di Von Neumann)**.** *Tutte le rappresentazioni irriducibili e regolari dell'algebra di Weyl sono unitariamente equivalenti.*

La più diffusa rappresentazione regolare dell'algebra di Weyl è quella di Schroedinger, in cui lo spazio hilbertiano è $L^2(\mathbb{R})$ e i rappresentativi di $U(\alpha)$ e $V(\beta)$ sono, usando gli stessi simboli anche per i rappresentativi:

$$(U(\alpha)\psi)(x) = e^{i\alpha x}\psi(x) \qquad (V(\beta)\psi)(x) = \psi(x+\beta)$$

La richiesta di regolarità della rappresentazione è una richiesta molto blanda ed è soddisfatta dalla maggior parte dei sistemi fisici. Ne esistono però alcuni che richiedono rappresentazioni non regolari, una classe importante è data da quelli non localizzati nello spazio. L'oggetto di questa tesi è di mostrare come si trattano questi sistemi presentando l'esempio degli elettroni di Bloch, ma prima è opportuno caratterizzare meglio la distinzione tra quantizzazioni regolari e non regolari.

La differenza sostanziale tra le rappresentazioni regolari e quelle non regolari è che nelle prime le variabili canoniche sono definite come osservabili, cioè sono rappresentate da operatori autoaggiunti, mentre questo non accade per le seconde. Ciò è dovuto a due teoremi di cui riportiamo l'enunciato qui di seguito.

Teorema 4. *Sia A un operatore autoaggiunto con dominio D in uno spazio di Hilbert e sia $U(t) = e^{itA}$. Allora*

i) *$U(t)$ è un gruppo unitario fortemente continuo a un parametro;*

ii) *la derivata*

$$\frac{d}{dt}U(t)\Psi|_{t=0}$$

esiste se e solo se $\Psi \in D$ e in tal caso è pari a $iA\Psi$;

iii) $AU(t) = U(t)A$

Teorema 5 (Stone)**.** *Sia $U(\alpha)$ un gruppo unitario a un parametro fortemente continuo su uno spazio di Hilbert. Allora esiste ed è unico A autoaggiunto tale che $U(\alpha) = e^{i\alpha A}$.*

Da questi due teoremi vediamo che la regolarità della rappresentazione dell'algebra di Weyl è strettamente connessa con l'esistenza, come operatori autoaggiunti, delle variabili canoniche q e p.

Capitolo 3

Elettroni di Bloch

Come appena visto, le rappresentazioni regolari dell'algebra di Weyl possono sempre essere implementate con la rappresentazione di Schroedinger, e quindi gli stati possono essere rappresentati da funzioni d'onda L^2. Questo significa che i sistemi regolarmente rappresentati hanno buone proprietà di localizzazione nello spazio, richieste dalla norma di L^2. Quando però queste proprietà vengono meno, siamo costretti ad abbandonare la descrizione in termini di funzioni d'onda L^2 e a trovare un nuovo spazio hilbertiano per rappresentare il sistema. Un esempio non banale di sistema non localizzato è dato dagli elettroni di Bloch. Come visto prima, il modo comune di trattare questo sistema è di prendere il limite termodinamico e considerare il reticolo infinitamente esteso. In questo modo però le funzioni d'onda non possono più appartenere a $L^2(\mathbb{R})$, per non rompere la simmetria del reticolo.

3.1 Lo stato invariante per traslazioni

Prima di concentrarci sugli elettroni di Bloch, conviene caratterizzare meglio la rappresentazione definita dallo stato invariante per traslazioni, perché essa è comune a molte rappresentazioni non regolari oltre a quella che tratteremo dopo. Il momento p è il generatore delle traslazioni e il gruppo delle traslazioni spaziali α_β è descritto dal gruppo a un parametro $V(\beta)$. Uno stato ω_0 sull'algebra di Weyl $\mathcal{A}_W$ è invariante per traslazioni se

$$\omega_0(\alpha_\beta(A)) = \omega_0(V(\beta)AV(\beta)^*) = \omega_0(A), \quad \forall A \in \mathcal{A}_W \tag{3.1}$$

Assumiamo anche che ω_0 sia puro, cioè che la rappresentazione sia irriducibile.

Per prima cosa vogliamo mostrare che la rappresentazione GNS definita da ω_0 non è regolare per $U(\alpha)$. Infatti, per l'equazione (3.1) e per le relazioni di Weyl, si ha, $\forall \gamma \in \mathbb{R}$,

$$\begin{aligned}\omega_0(U(\alpha)V(\gamma)) &= \omega_0(V(\beta)U(\alpha)V(\gamma)V(\beta)^*) \\ &= \omega_0(U(\alpha)V(\beta)e^{-i\alpha\beta}V(\gamma)V(-\beta) \\ &= \omega_0(U(\alpha)V(\gamma))e^{-i\alpha\beta}\end{aligned}$$

Da cui, confrontando il primo e l'ultimo termine,

$$\begin{aligned} \omega_0(U(\alpha)V(\gamma)) = 0 \quad \text{se} \quad \alpha \neq 0 \\ \omega_0(U(0)V(\gamma)) = \omega_0(V(\gamma)) \neq 0 \quad \text{se} \quad \alpha = 0 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Allora per il teorema 1, nello spazio $\mathcal{H}$ della rappresentazione GNS esiste un vettore ciclico Ψ_0 tale che $\omega_0(U(\alpha)V(\gamma)) = (\Psi_0, U(\alpha)V(\gamma)\Psi_0)$ per il quale (sempre usando gli stessi simboli per gli elementi di $\mathcal{A}_W$ e i loro rappresentativi)

$$\lim_{\alpha\to 0}(\Psi_0, U(\alpha)V(\gamma)\Psi_0) \neq (\Psi_0, U(0)V(\gamma)\Psi_0)$$

e quindi il rappresentativo di $U(\alpha)$ non è debolmente continuo, cioè la rappresentazione non è regolare. In particolare la seconda delle 3.2 implica che $\mathcal{H}$ non è separabile perché, prendendo $\gamma = 0$ per comodità, si ha

$$(U(\alpha)\Psi_0, U(\alpha')\Psi_0) = \omega_0(U(\alpha - \alpha')) = 0 \quad \text{se} \quad \alpha \neq \alpha'$$

e quindi $\{U(\alpha)\Psi_0\}_{\alpha\in\mathbb{R}}$ costituisce un sistema di vettori ortogonali non numerabile. Per l'irriducibilità si ha poi che lo span lineare D generato dai vettori $U(\alpha)$ è denso in $\mathcal{H}$.

Per completare la caratterizzazione della rappresentazione introduciamo l'operatore $T(\beta)$, definito, sull'insieme denso $\mathcal{A}_W\Psi_0$, come segue

$$T(\beta)A\Psi_0 = \alpha_\beta(A)\Psi_0 \qquad T(\beta)\Psi_0 = \Psi_0 \qquad \forall A \in \mathcal{A}_W$$

$T(\beta)$ è un operatore unitario perché preserva il prodotto scalare grazie all'invarianza di ω_0:

$$\begin{aligned} (T(\beta)A\Psi_0, T(\beta)B\Psi_0) &= (V(\beta)AV(-\beta)\Psi_0, V(\beta)BV(-\beta)\Psi_0) \\ &= (\Psi_0, V(\beta)A^*BV(-\beta), \Psi_0) \\ &= \omega_0(\alpha_\beta(A^*B)) = \\ &= \omega_0(A^*B) = (A\Psi_0, B\Psi_0) \end{aligned}$$

Inoltre, per costruzione, $T(\beta)^*V(\beta)$ commuta con $\mathcal{A}_W$, perché sia $T(\beta)$ che $V(\beta)$ generano lo stesso automorfismo. Quindi per il lemma di Schur, dall'irriducibilità della rappresentazione segue che $T(\beta)^*V(\beta) = e^{i\theta(\beta)}\mathbf{1}$ e per la legge di gruppo $\theta(\beta) = \bar{p}\beta$, $\bar{p} \in \mathbb{R}$. E da

$$AT(\beta)^*V(\beta)\Psi_0 = AV(-\beta)V(\beta)V(\beta)\Psi_0 = AV(\beta)\Psi_0$$

si vede che $V(\beta)\Psi_0 = e^{i\bar{p}\beta}\Psi_0$ e quindi $\omega_0(V(\beta)) = e^{i\beta\bar{p}}$.

Con le informazioni raccolte fin qua possiamo dare una descrizione concreta dello spazio di Hilbert $\mathcal{H}$. Un generico vettore di D

$$\Psi_A = A\Psi_0, \quad \text{con} \quad A = \sum_{n\in\mathbb{Z}} a_n U(\alpha_n), \quad \{a_n\} \in l^2(\mathbb{C})$$

può essere rappresentato da una funzione d'onda

$$\psi_A(x) = \sum_{n\in\mathbb{Z}} a_n e^{i\alpha_n x}$$

Il prodotto scalare è la media ergodica, definita come

$$(\psi_A, \psi_B) = \lim_{L\to+\infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} \overline{\psi_A(x)}\psi_B(x)\, dx$$

Gli operatori di Weyl $U(\alpha)$ e $V(\beta)$ sono rappresentati nel seguente modo

$$(U(\alpha)\psi)(x) = e^{i\alpha x}\psi(x) \qquad (V(\beta)\psi)(x) = \psi(x+\beta)$$

Per verificare tutto ciò basta fare qualche conto. Come rappresentativo di Ψ_0 possiamo scegliere una qualunque funzione d'onda del tipo $\psi_{\bar{p}}(x) = e^{i\bar{p}x}$. Bisogna calcolare i valori di aspettazione:

$$\begin{aligned}(\psi_{\bar{p}}, U(\alpha)\psi_{\bar{p}}) &= \lim_{L\to+\infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} e^{-i\bar{p}x}e^{i\alpha x}e^{i\bar{p}x}\, dx \\ &= \lim_{L\to+\infty} \frac{1}{\alpha L} \sin(\alpha L) = 0 = \omega_0(U(\alpha))\end{aligned}$$

$$(\psi_{\bar{p}}, V(\beta)\psi_{\bar{p}}) = \lim_{L\to+\infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} e^{-i\bar{p}x}e^{i\bar{p}(x+\beta)}\, dx = e^{i\bar{p}\beta} = \omega_0(V(\beta))$$

Ora che abbiamo in mano una descrizione concreta della rappresentazione risulta evidente che non è possibile definire il generatore di $U(\alpha)$. Infatti q sarebbe rappresentato dall'operatore di moltiplicazione per $f(x) = x$, come nella rappresentazione di Schroedinger. Ma data una qualsiasi funzione d'onda $\psi_{\bar{p}}(x)$ si avrebbe $(q\psi_{\bar{p}})(x) = xe^{i\bar{p}x}$ che non appartiene ad $\mathcal{H}$.

3.2 La rappresentazione definita da una particella in un potenziale periodico

Riprendendo ora quanto visto nel primo capitolo, sappiamo che la dinamica di un elettrone in un reticolo cristallino unidimensionale è governata, con ottima approssimazione, dall'Hamiltoniano con potenziale periodico

$$H = -\frac{1}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + W(x) \quad \text{con} \quad W(x+a) = W(x) \tag{3.3}$$

ove a è il passo del reticolo. Grazie al teorema di Bloch sappiamo che gli autostati di H sono della forma

$$\psi_{E,k}(x) = e^{ikx}u_{E,k}(x) \quad \text{con} \quad u_{E,k}(x+a) = u_{E,k}(x), \quad k \in [0, 2\pi/a[, \quad n \in \mathbb{N}$$

Queste funzioni però non appartengono a $L^2(\mathbb{R})$ e a differenza del caso della particella libera non si possono prendere pacchetti d'onda, perché si violerebbero le proprietà di simmetria del cristallo. Ciononostante si fa largo uso di esse nello studio della fisica dello stato solido. In questa sezione vedremo come si può risolvere il problema in modo matematicamente rigoroso.

Vogliamo trovare una rappresentazione irriducibile in uno spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ in cui l'Hamiltoniano (3.3) sia ben definito, sia ottenibile cioè come limite in senso forte di elementi di $\mathcal{A}_W$, e abbia uno stato fondamentale. Richiediamo anche che il potenziale $W(x)$ sia misurabile e limitato. Con queste richieste sappiamo che anche $W(x)$ appartiene alla chiusura in senso forte dell'algebra di Weyl e quindi, se sia H che $W(x)$ sono ben definiti, allora lo sono anche $H_0 = p^2/2m$, p^2 e la radice di quest'ultimo, p. Essendo p, cioè il generatore di $V(\beta)$, ben definito, per il teorema 4 sappiamo che $V(\beta)$ è debolmente continuo, quindi rappresentato regolarmente.

Derivando rispetto a β (possibile per la debole continuità) e valutando per $\beta = 0$ l'equazione

$$U(\alpha)V(\beta)\Psi = V(\beta)U(\alpha)e^{-i\alpha\beta}\Psi$$

si trova, per il secondo punto del teorema 4, che vale

$$U(\alpha)pU(-\alpha) = p - \alpha \tag{3.4}$$

Questo implica che per lo spettro di p vale $\sigma(p) = \sigma(p - \alpha) = \sigma(p) - \alpha$ e quindi $\sigma(p) = \mathbb{R}$.

Dalla teoria generale degli operatori sappiamo che ogni operatore autoaggiunto A induce la seguente decomposizione su $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathrm{pp}} \oplus \mathcal{H}_{\mathrm{ac}} \oplus \mathcal{H}_{\mathrm{s}}$$

dove ciascuno dei tre sottospazi è invariante rispetto alla C^*-algebra generata da A, e $\mathcal{H}_{\mathrm{pp}}$ ha una base di autovettori di A, $\mathcal{H}_{\mathrm{ac}}$ è uno spazio L^2 rispetto a misure spettrali tutte assolutamente continue rispetto alla misura di Lebesgue e $\mathcal{H}_{\mathrm{s}}$ è uno spazio L^2 rispetto a misure spettrali tutte singolarmente continue. Nel caso in cui $A = p$, la formula (3.4) implica che tali sottospazi sono invarianti anche per la C^*-algebra generata da $U(\alpha)$. Allora, dall'irriducibilità della rappresentazione possiamo affermare che si ha uno dei seguenti casi:

i) $\sigma(p)$ è assolutamente continuo;

ii) $\sigma(p)$ è puramente puntuale;

iii) $\sigma(p)$ è puramente singolare.

Il primo e il terzo caso sono esclusi da dei ragionamenti che illustreremo in seguito, prima vogliamo analizzare il secondo caso, che è quello che ci interessa.

Se Ω_λ è uno stato corrispondente a un autovettore di p con autovalore λ allora si ha, $\forall A \in \mathcal{A}_W$, $\Omega_\lambda(AV(\beta)) = e^{i\lambda\beta}\Omega_\lambda(A)$, $\Omega_\lambda(V(\beta)A) = e^{-i\lambda\beta}\Omega_\lambda(A)$ e quindi

$$\Omega_\lambda(U(\alpha)V(\beta)) = \Omega_\lambda(V(\gamma)U(\alpha)V(\beta)V(-\gamma)) = e^{i\alpha\gamma}\Omega_\lambda(U(\alpha)V(\beta))$$

pertanto

$$\Omega_\lambda(U(\alpha)V(\beta)) = 0 \quad \text{se} \quad \alpha \neq 0, \qquad \Omega_\lambda(V(\beta)) = e^{i\lambda\beta}$$

Questi sono gli stessi valori di aspettazione dati dalla rappresentazione definita dallo stato invariante per traslazioni e quindi le due rappresentazioni sono unitariamente equivalenti.

Si verifica facilmente che H commuta con $V(a)$ (si ricordi che $V(a)\psi(x) = \psi(x-a)$ e che $W(x+a) = W(x)$) e quindi per l'analisi dello spettro di H conviene decomporre $\mathcal{H}$ secondo lo spettro di $V(a)$. Gli autovalori di quest'ultimo sono $e^{i\theta}, \theta \in [0, 2\pi[$ quindi la decomposizione negli autospazi è

$$\mathcal{H} = \bigoplus_{\theta \in [0,2\pi[} \mathcal{H}_\theta \qquad V(a)\mathcal{H}_\theta = e^{i\theta}\mathcal{H}_\theta$$

Lo spazio di Hilbert non è separabile, per cui la somma è fatta su un indice continuo. I vettori di ciascun $\mathcal{H}_\theta$ si ottengono dall'equazione agli autovalori

$$V(a)\psi(x) = e^{i\theta}\psi(x)$$

Un generico vettore di $\mathcal{H}$ è della forma $\psi(x) = \sum_n c_n e^{\alpha_n x}$ e sostituendo nell'equazione si trova la condizione $\alpha_n = \theta/a + 2\pi n/a$, $n \in \mathbb{Z}$. Di qui recuperiamo il risultato del teorema di Bloch: gli autostati di H possono essere scelti della forma

$$\psi_k(x) = e^{ikx}\sum_{n\in\mathbb{Z}} c_n e^{i2\pi n\frac{x}{a}} = e^{ikx}u_k(x), \quad u_k(x+a) = u_k(x), \quad k = \frac{\theta}{a} \tag{3.5}$$

Inoltre lo spettro di p in ciascun $\mathcal{H}_\theta$ è discreto, precisamente $\sigma(p)|_{\mathcal{H}_\theta} = \{\theta/a + 2\pi n/a,\, n \in \mathbb{Z}\}$.

Ora vogliamo mostrare che lo stato fondamentale esiste ed è unico in questa rappresentazione. Poiché H commuta con $V(a)$ i sottospazi $\mathcal{H}_\theta$ sono invarianti anche per l'Hamiltoniano, quindi possiamo restringere H a ciascun $\mathcal{H}_\theta$, in cui assume la forma $H_\theta = H_\theta^0 + W(x)$ con $H_\theta^0 = p_\theta^2/2m$. Siccome $W(x)$ rimane un operatore limitato in ciascun $\mathcal{H}_\theta$ possiamo applicare la teoria delle perturbazioni. Infatti $W(x)$ è infinitamente più piccolo di $p_\theta^2/2m$ nel senso di Kato, cioè $\forall\psi_\theta \in \mathcal{H}_\theta$ si ha $\|W\psi_\theta\| \leq a\|H_\theta^0\psi_\theta\| + b\|\psi_\theta\|$ dove $a \geq 0$. Questo implica che la famiglia $T(\gamma) = H_\theta^0 + \gamma W$, $\gamma \in \mathbb{R}$, di operatori autoaggiunti e con risolvente $\rho(T(\gamma))$ non vuoto, è analitica nel senso di Kato in γ, cioè, per ogni $\gamma_0 \in \mathbb{R}$ esiste un $\lambda_0 \in \rho(T(\gamma_0))$ tale che $\lambda_0 \in \rho(T(\gamma))$ per γ vicino a γ_0 e $(T(\beta) - \lambda_0)^{-1}$ è una funzione analitica di γ vicino a γ_0. Siamo così nelle ipotesi del seguente

Teorema 6. *Sia $T(\gamma)$ una famiglia analitica nel senso di Kato per γ vicino a 0, autoaggiunta per γ reale. Sia E_0 un autovalore discreto di molteplicità m. Allora ci sono m funzioni a valori reali, $E^{(1)}(\gamma), \ldots, E^{(m)}(\gamma)$, (non necessariamente distinte), analitiche vicino a $\gamma = 0$, tali che $E^{(1)}(\gamma), \ldots, E^{(m)}(\gamma)$ sono autovalori di $T(\gamma)$ per γ vicino a 0. Inoltre questi sono gli unici autovalori vicino a E_0.*

Inoltre, il fatto che W sia infinitamente più piccolo di H_θ^0 garantisce anche che lo spettro essenziale di H_θ coincide con quello di H_θ^0, cioè è vuoto in entrambi i casi. Possiamo così concludere che $\sigma(H_\theta)$ è discreto e quindi lo stato fondamentale esiste.

Prima di procedere con l'unicità occorre esporre un risultato generale di teoria degli operatori. Consideriamo un operatore simmetrico e limitato A su $L^2(\mathbb{R}^s, dx)$ con un kernel $A(x,y)$ strettamente positivo, cioè $(A\psi)(x) > 0$, $\forall\psi \geq 0$. Se $\lambda \equiv \sup\sigma(A)$ è un autovalore di A e ψ_λ è un autovettore corrispondente, si ha

$$\begin{aligned} 0 < \lambda = (\psi_\lambda, A\psi_\lambda) &= \int dx\, dy A(x,y)\overline{\psi_\lambda(x)}\psi_\lambda(y) \\ &= \left|\int dx\, dy A(x,y)\overline{\psi_\lambda(x)}\psi_\lambda(y)\right| \\ &\leq \int dx\, dy A(x,y)|\psi_\lambda(y)|\,|\psi_\lambda(x)| \end{aligned}$$

Inoltre $\lambda = \sup_{\|\psi\|=1}|(\psi, A\psi)|$, per cui

$$\lambda = \sup_{\|\psi\|=1}\int dx\, dy A(x,y)\overline{\psi(x)}\psi(y) \geq \int dx\, dy A(x,y)|\psi_\lambda(x)|\,|\psi_\lambda(y)|$$

Se ne deduce così

$$\int dx\, dy A(x,y)|\psi_\lambda(x)|\,|\psi_\lambda(y)| = \int dx\, dy A(x,y)\overline{\psi_\lambda(x)}\psi_\lambda(y)$$

Pertanto la funzione $A(x,y)\overline{\psi_\lambda(x)}\psi_\lambda(y)$ deve essere reale e positiva, il che implica $\psi_\lambda(x) = e^{i\varphi}|\psi_\lambda(x)|$. Per di più l'autovalore λ non ha molteplicità perché ogni altro autovettore ad esso riferito dovrebbe essere positivo a meno di un fattore di fase e non potrebbe essere ortogonale a ψ_λ.

Tornando al caso in questione, si può mostrare che la limitatezza di $W(x)$ implica che e^{-H_θ} ha un kernel strettamente positivo. Se $\Psi_0 \in \mathcal{H}$ è lo stato fondamentale, deve avere una proiezione ψ^0_θ non nulla su almeno un $\mathcal{H}_\theta$ e questa deve essere un autovettore di $\inf \sigma(H_\theta)$. Notando che $\sup \sigma(e^{-H_\theta}) = e^{-\inf \sigma(H_\theta)}$, grazie al risultato appena riportato con $A = e^{-H_\theta}$ si può scegliere ψ^0_θ della forma

$$\psi^0_\theta(x) = e^{i\varphi}|\psi^0_\theta(x)|, \quad \varphi \in \mathbb{R}, \quad |\psi^0_\theta(x)| \neq 0 \quad \text{q.o.} \tag{3.6}$$

Per l'equazione (3.5) $|\psi^0_\theta(x)|$ deve essere una funzione periodica e quindi l'equazione (3.6) è consistente solo per $\theta = 0$. Questo significa che lo stato fondamentale appartiene a $\mathcal{H}_{\theta=0}$. L'unicità dello stato fondamentale discende dal fatto che $\sup \sigma(e^{-H_\theta})$ non ha molteplicità.

Rimangono da discutere i casi di $\sigma(p)$ assolutamente continuo e $\sigma(p)$ puramente singolare. Il secondo dei due è escluso da un argomento molto tecnico che non vale la pena di riportare, per cui vedremo solo il primo caso. L'irriducibilità della rappresentazione implica che $\sigma(p)$ non ha molteplicità, (perché altrimenti si potrebbe decomporre $\mathcal{H}$ in sottospazi invarianti). Per questo e per la relazione (3.4), $U(\alpha)$ agisce come il gruppo delle traslazioni su $\sigma(p)$ e si può rappresentare lo spazio di Hilbert $\mathcal{H}$ con $L^2(\sigma(p))$, con misure spettrali assolutamente continue rispetto alla misura di Lebesgue. Ma questo implica che $U(\alpha)$ è debolmente continuo e per il teorema di Stone-Von Neumann la rappresentazione è unitariamente equivalente a quella di Schroedinger, che presenta i problemi visti sopra.

Conclusione

La presente trattazione, basata sulla formulazione algebrica della meccanica quantistica, permette di recuperare il risultato del teorema di Bloch senza inconsistenze matematiche e in maniera logicamente pulita. La sola richiesta che l'Hamiltoniano di un sistema con potenziale periodico sia ben definito è sufficiente a trovare una rappresentazione dell'algebra di Weyl unica e indipendente dalla forma specifica del potenziale. Questa rappresentazione risolve il problema che le autofunzioni di Bloch della forma (3.5) non appartengono a $L^2(\mathbb{R})$, perché lo spazio di Hilbert della rappresentazione non è più $L^2(\mathbb{R})$, ma coincide con lo span lineare delle funzioni quasi periodiche.

Si trova anche una giustificazione matematica alla soluzione di restringersi alla cella elementare, soluzione comunemente adottata per ovviare il problema legato all'integrazione delle autofunzioni di Bloch. Infatti con il prodotto scalare (3.1) si stabilisce una identificazione tra ciascun $\mathcal{H}_\theta$ e $L^2(0,a)$ che preserva il prodotto scalare. A $\psi_\theta(x) = e^{i\theta x/a}\sum c_n e^{i2\pi nx/a}$ e $\varphi_\theta(x) = e^{i\theta x/a}\sum b_n e^{i2\pi nx/a}$ si associano $\psi(x) = \sum c_n e^{i2\pi nx/a}$ e $\varphi_(x) = \sum b_n e^{i2\pi nx/a} \in L^2(0,a)$, e con dei facili conti si verifica

$$(\varphi_\theta, \psi_\theta) = \sum \overline{b_n} c_n = (\varphi, \psi)$$

Come detto sopra l'importanza della formulazione algebrica emerge con i sistemi che non ammettono rappresentazioni regolari, e questo accade quando le variabili canoniche non sono ben definite. Nel caso di sistemi con potenziali periodici abbiamo visto che la posizione non esiste come osservabile, ma solo funzioni periodiche della posizione sono definite. La situazione generale in cui si hanno sistemi che si comportano in maniera analoga è quando sono presenti delle simmetrie nel sistema ma non tutte le variabili canoniche sono indipendenti da queste trasformazioni, per cui non sono definite come osservabili e non sono rappresentabili regolarmente. Nel caso degli elettroni di Bloch, il sistema è invariante per traslazioni lungo i vettori del reticolo, mentre ovviamente la posizione q non lo è, e questo è all'origine della mancanza di regolarità della rappresentazione.

Bibliografia

[1] Franco Strocchi, *Gauge Invariance and Weyl-polymer Quantization*, Springer International Publishing

[2] Franco Strocchi, *An Introduction to the Mathematical Structure of Quantum Mechanics*, 2nd expanded edition, World Scientific 2010

[3] Michael Reed e Barry Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics, Vol. IV*, Academic Press

[4] Alberto Maggi, *Metodi matematici delle teorie quantistiche, Vol. 2*, Tortuga Publisher

[5] Alberto Carnera, *Appunti di Fisica della Materia*